

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-342964

(43)公開日 平成4年(1992)11月30日

(51)Int.Cl.⁵

H 01 M 8/06

H 01 L 31/04

H 01 M 8/00

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

R 9062-4K

Z 9062-4K

7376-4M

H 01 L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号

特願平3-115077

(22)出願日

平成3年(1991)5月20日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 阿久戸 敬治

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 加藤 直樹

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 竹内 正明

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武

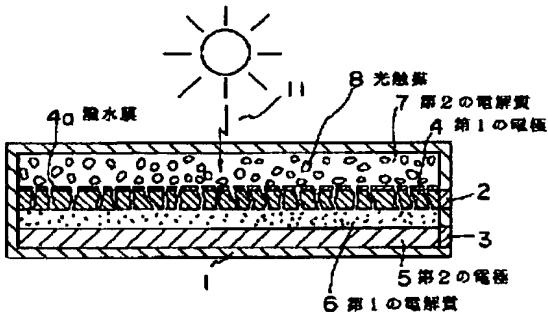
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光燃料電池

(57)【要約】

【構成】 容器1中に電極4, 5および電解質6, 7を収容して光燃料電池を形成する。気体透過性の第1の電解質6と、第2の電解質7との間に多孔質触媒からなる第1の電極4を設ける。第1の電解質6に隣接して非多孔質触媒からなる第2の電極5を設ける。第2の電解質7を、水素イオンまたは水素イオンよりもイオン化傾向の大きな陽イオンを含み、かつ、酸イオンまたは水酸イオンよりもイオン化傾向の大きな陰イオンを含む水溶液電解質とし、これには半導体部と金属部とにより構成された金属触媒微粒子8を分散させる。

【効果】 第2の電解質中の光触媒に入射した光エネルギーによって電池反応が進行し、実質的に燃料供給の不要な極めて省エネルギー性に優れた燃料電池が得られる。外部から水素燃料や酸素と水素の混合ガスを供給する必要がなく、安全性に優れ、携帯使用できる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気体透過性の第1の電解質と光触媒を含む第2の電解質との間に多孔質触媒からなる第1の電極が設けられ、該第1の電解質に隣接して非多孔質触媒からなる第2の電極が設けられてなることを特徴とする光燃料電池。

【請求項2】 上記第1の電極と上記第2の電解質との間に多孔質の澆水膜が介在するよう、該第1の電極の片面を該多孔質の澆水膜で被覆したことを特徴とする請求項1記載の光燃料電池。

【請求項3】 上記光触媒が半導体部と金属部とにより構成された微粒子からなり、かつ、該微粒子が上記第2の電解質中に分散されてなることを特徴とする請求項1または2記載の光燃料電池。

【請求項4】 第2の電解質が、水素イオン、または、水素イオンよりもイオン化傾向の大きな陽イオンを含み、かつ、水酸イオン、または、水酸イオンよりもイオン化傾向の大きな陰イオンを含む水溶液電解質からなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の光燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸素-水素燃料電池に係わり、光エネルギーでこれらの酸素、水素燃料を生成し、実質的に燃料を供給する必要のない燃料電池、換言すれば、光を燃料源（エネルギー源）とした燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、燃料を供給しつつ、該燃料が電気化学反応する過程における自由エネルギー変化を直接電気エネルギー変化に変換する装置であり、エネルギー変換効率が高いとの理由から、リン酸電解液燃料電池やアルカリ電解液燃料電池、および溶融炭酸塩燃料電池、固体電解質燃料電池などの各種の燃料電池が従来から活発に開発されてきた。しかし、従来のこの種の燃料電池では、燃料となる水素と酸素を分離し、これらを高純度化した後に供給しなければならないといった問題があった。一方、近年、図4に示すような、水素と酸素の混合燃料の供給によって動作する小形の燃料電池が米国のC. K. Dyerによって開発され、NATURE誌（VOL 343, 8 FEBRUARY 1990）に発表された。図4において図中符号12は基板、13は内部電極、14は外部電極、15は電解質膜である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この燃料電池は、燃料である水素と酸素を分離する必要がないという点では優れているが、これらの燃料を外部電極14上へ供給してやらなければ動作しないという点で、上述のリン酸電解液燃料電池やアルカリ電解液燃料電池、および溶融炭酸塩燃料電池、固体電解質燃料電池と同様の欠点を有している。

2

る。さらに、この電池は、水素と酸素等の混合ガスを外部電極14上まで導いてやらなければならず、実用上は、これら爆発性に富む混合ガスの供給、または、保管といった安全上の問題があり、携帯使用可能な燃料電池を実現することは困難であった。

【0004】 本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、酸素と水素の反応を利用してエネルギーを取り出す燃料電池において、これらの酸素、水素燃料を、光エネルギーの存在下で、電池内電解質中に生成することが可能であり、実質的に該燃料を供給する必要がなく、持ち運び可能で、かつ、経済性に富む燃料電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項1に記載の光燃料電池は、気体透過性の第1の電解質と光触媒を含む第2の電解質との間に多孔質触媒からなる第1の電極が設けられ、該第1の電解質に隣接して非多孔質触媒からなる第2の電極が設けられてなることを前記課題の解決手段とした。また、請求項2に記載の光燃料電池

20 は、請求項1に記載の光燃料電池であって、第1の電極と第2の電解質との間に多孔質の澆水膜が介在するよう、第1の電極の片面を該多孔質の澆水膜で被覆したことを前記課題の解決手段とした。また、請求項3に記載の光燃料電池は、請求項1または2に記載の光燃料電池であって、光触媒が半導体部と金属部とにより構成された微粒子からなり、かつ、該微粒子が上記第2の電解質中に分散されてなることを前記課題の解決手段とした。また、請求項4に記載の光燃料電池は請求項1ないし3のいずれかに記載の光燃料電池であって、第2の電解質

30 が、水素イオン、または、水素イオンよりもイオン化傾向の大きな陽イオンを含み、かつ、水酸イオン、または、水酸イオンよりもイオン化傾向の大きな陰イオンを含む水溶液電解質からなることを前記課題の解決手段とした。

【0006】

【実施例】 図1および図2は本発明の実施例を説明する図であって、図1は、本発明電池の外観図、図2は図1のII-II線に添う断面図である。図中符号1は電池ケース、2, 3は電池端子であり、電池端子2および3の間に負荷（電気機器）が接続される。また、4は多孔質触媒からなる第1の電極、5は非多孔質触媒からなる第2の電極、6は第1の電極4と第2の電極5に挟まれてなる気体透過性の第1の電解質であり、7はこれと第1の電解質6とで上記第1の電極4を挟むように構成された第2の電解質である。さらに、8は上記第2の電解質7中へ分散されてなる光触媒である。なお、本実施例では、第1の電極4は、その片面（第2の電解質7側の表面）が多孔質澆水膜4aで被覆された構成となっている。また図3は、本発明の光燃料電池における光触媒微粒8部分の拡大図であり、該光触媒8は半導体部9と

金属部10からなる微粒子により構成されている。なお、図3においては、第2の電解質7として酸性水溶液電解質を使用した例を示した。

【0007】第1の電極4および第2の電極5は、Pt、Ni、Pd、Ir、Rh、Os、Ru、Pt-Co、Pt-Au、Pt-Sn、Pd-Ni、Pd-Au、Ru-Ta、Pt-Pd-Au、Pt-酸化物、Au、Ag、Ag-C、Ni-P、Ag-Ni-P、ラネニッケル、Ni-Mn、Ni-酸化コバルト、Cu-Ag、Cu-Au、ラネー銀等の貴金属および合金、ホウ化ニッケル、ホウ化コバルト、炭化タングステン、水酸化チタン、リン化タングステン、リン化ニオブ、遷移金属の炭化物、スピニル化合物、酸化銀、酸化タングステン、遷移金属のペロブスカイト型イオン結晶等の無機化合物、およびバクテリヤ、非イオン活性剤、フタロシアニン、金属フタロシアニン、活性炭、キノン類等の有機化合物のいずれかで構成される。これらの無機化合物および有機化合物を第1の電極4として用いる場合には、この電極を形成する際に、予め揮発性物質を混合して電極を形成した後、加熱によって該揮発性物質を気化させて多孔性とする、あるいは多孔状の型を用いて電極を形成する、電極形成後に針等を用いてピンホールを形成する、凹凸状の基板上に蒸着によって電極を形成する、蒸着によって電極を形成する際にガスを混合させる等の方法によって多孔性に形成することができる。また、第2の電極5として用いる場合には、加圧成形等の方法によって非多孔性に形成することができる。また、多孔質混水膜4aには、フッ素系樹脂やシリコン系樹脂を用いることができる。

【0008】第1の電解質6は、フェノールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合体、スルホン化ポリスチレン、トリフルオロスチレンスルホン酸、フルオロカーボンスルホン酸とポリビニリデンフルオライドとの混合物、フルオロカーボンスルホン酸(Nafion)等の高分子酸、および、アルミナ水和物、各種固体電解質等で構成され、気体透過性を有するものである。

【0009】第2の電解質7は、水素イオン、または、K、Ca、Na、Mg、Al、Zn、Fe、Ni、Sn、Pbイオン等の水素イオンよりもイオン化傾向の大きな陽イオンを含み、かつ、水酸イオン、または、硝酸イオン、硫酸イオン等の水酸イオンよりもイオン化傾向の大きな陰イオンを含む酸、塩、または、塩基性水溶液電解質からなる。

【0010】光触媒8は、Rh/SrTiO₃、Ru/SrTiO₃、Re/SrTiO₃、Ir/SrTiO₃、Pt/SrTiO₃、Pd/SrTiO₃、Os/SrTiO₃、Co/SrTiO₃、RuO₂/TiO₂/Pt、TiO₂/Pt、TiO₂/Pd、RuO₂/TiO₂、TiO₂/[Ph₃P]·Rh(I)Cl、TiO₂+MV、Pt/Al₂O₃等の材料で構成され、本実施例では、

0.1~100μmの微粒子を用いた。なお、光触媒8の粒子径は必ずしもこの値に限定されるものではなく、適度に分散されれば、粒子径の大きさは問わない。また、該光触媒8の半導体部9は、水溶液電解質中の水分子を分解し、酸素、および、水素を生成する目的から、バンドギャップの値が1.1eV以上の半導体で構成する必要があるが、この条件を満たすものであれば、ZnOやCdS、GaP、Si、GaAs、SiC等でも良く、必ずしも前述の材料に限定されるものではない。また、金属部10には、前述の第1の電極4および第2の電極5と同種の材料を用いることができる。

【0011】電池ケース1は上記構成の電池を収容し、密閉するもので電解質の水分の減少を防止する目的から、低透湿性に優れたアルミニウム等の金属層を絶縁性高分子で被覆したラミネート材やポリ塩化ビニリデン樹脂(PVCD)、フッ素系樹脂、および、ガラス繊維強化プラスチック材等で構成される。また、少なくとも、第2の電解質7に隣接する部分の電池ケース1は、ガラス繊維や透明プラスチック等の光透過性に優れた部材で構成される。なお、該電池ケースには、必要に応じて、ガス抜き用の排気安全弁が設けられる。

【0012】また電池の形状は必ずしも平板状である必要はなく、曲面状、球面状、多面体状でも良い。

【0013】以下に本実施例における光燃料電池の動作を簡単に説明する。n型半導体電極と電解質との接触界面においては、該n型半導体電極のエネルギー帯は、電解質側へ向って上方曲りとなる。このことは、本発明における光触媒微粒子8においても全く同様である。図3に示すように光触媒微粒子8へ太陽や蛍光燈等の光エネルギーが照射されると、半導体部9のエネルギー帯の伝導帯に電子(e⁻)を励起し、価電子帯にホール(h⁺)を生む。このホールは上記帯の曲りに添って、半導体部9表面から電解質側へ運ばれ、半導体部9表面で電気化学酸化反応を生起する。一方、伝導帯に励起された電子は、帯の曲りに添って半導体部9から金属部10表面へ移動し、そこで電気化学還元反応を行わしめる。その結果、光触媒微粒子8のn型半導体部9表面近傍には酸素が生成し、金属部10表面近傍には還元生成物である水素が生成する。以上の過程を経て、第1の電極4に酸素と水素とが供給される。

【0014】そして、該生成水素(H₂)は、多孔質である第1の電極4を透過し、第1の電解質6と直接接する第1の電極4表面上で、H₂→2H⁺+2e⁻なる反応に従って、水素イオン(H⁺)に変化するとともに、電極端子2を通じて電子(e⁻)を負荷に供給する。さらに、この水素イオンは、第1の電解質6中に拡散し、第2の電極5の表面に達する。一方、該生成酸素(O₂)は、第1の電極4、ならびに、気体透過性である第1の電解質6を透過した後、第2の電極5表面に達する。そして、該酸素は、上記水素イオン、ならびに、

第1の電極4→電極端子2→負荷→電極端子3→第2の電極5と移動してきた電子(e^-)と反応し、 $1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ なる反応に従って、水分子(H_2O)を生成する。以上の結果、第1の電極4と第2の電極5との間で光により生成した水素と酸素とから水が生成する電気化学反応(燃料電池反応)が生起し、電極端子2、および3の間に接続された負荷(電気機器)に電気エネルギーを供給することができる。

【0015】このように、光による水分子からの水素、酸素生成と、これら生成物からの水の生成反応である燃料電池反応が対となって進行する為、電池使用期間中に電解質中の水分が減少することはない。また、第2の電解質7中に生成した水素は、間断なく電池反応や触媒反応で消費される為、酸素との混合ガスが多量に電池内に滞留することもなく、これら混合ガスを外部から供給する従来の燃料電池に比べ、その安全性は極めて高い。なお、光触媒微粒子8を構成する半導体部9にp型半導体を用いた場合には、半導体のエネルギーバンドは下方曲りとなり、半導体部9表面で水素を、金属部10表面で酸素を生成するが、この酸素、水素の生成部位が異なることを除けば、他の動作機構は、上記n型半導体を用いた本実施例と全く同様である。

【0016】このような光燃料電池において、第1の電極4を多孔質材で、第1の電解質6を気体透過性材で構成したことによって以下のような効果が得られる。光エネルギーにより第2の電解質7中に生成した酸素、水素と第1の電解質6とは充分な接触が確保され、さらに、これら酸素、水素、または、そのイオンは第1の電解質6中を拡散し、第2の電極5表面に到達して反応することができる。したがって、酸素と水素から水を生成する際の電気化学反応によって、効率良くエネルギーを取り出すことができる。

【0017】また、第1の電極4の片面(第2の電解質側の表面)を多孔質澁水膜4aで被覆したことによって以下のような効果が得られる。①第2の電解質7の第1の電解質6中への侵入による気体透過性低下を防止する、②生成気体のイオンへの電気化学変化の反応場を第1の電極4と第1の電解質6との界面に限定し、第2の電極5表面への該イオンの拡散を容易にすることができる。なお、第1の電極4として、該多孔質澁水膜4aで被覆しない電極を用いてもよいが、澁水膜4aを使用することによって電池性能が向上する。

【0018】また第2の電極5を非多孔質としたことによって、第1の電解質6との接触界面における反応気体の透過防止、上記界面からの流失防止がなされ、電池反応を効率よく進行させることができる。

【0019】また、光触媒8を微粒子化し、第2の電解質7中へ分散することによって、これら光触媒8と電解

質水溶液7との接触面積が増大するとともに、光のあらゆる入射角に対して、表面の半導体部分が受光可能な光触媒が常に存在することになり、光による酸素、水素生成効率の向上をはかることができる。

【0020】また、第2の電解質7が、水素イオン、または水素イオンよりもイオン化傾向の大きな陽イオンを含み、かつ、水酸イオン、または水酸イオンよりもイオン化傾向の大きな陰イオンを含む酸、塩、または、塩基性水溶液電解質からなることによって、光エネルギーによる水素、酸素の生成効率を上げ、他の気体の発生や光触媒8上への金属析出等の副反応を抑えることが可能となる。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光燃料電池は、気体透過性の第1の電解質と光触媒を含む第2の電解質との間に多孔質触媒からなる第1の電極が設けられ、該第1の電解質に隣接して非多孔質触媒からなる第2の電極が設けられてなるものである。このような光燃料電池においては、まず、第2の電解質中の光触媒微粒子表面に入射した光エネルギーによって、該電解質中の水分子から水素と酸素が生成され、これに引き続き、これら生成物を消費する電池反応が進行する。したがって、従来の燃料電池のように酸素や水素燃料を供給する必要が無くなり、光エネルギー存在下で動作する、実質的に燃料供給の不要な極めて省エネルギー性に優れた燃料電池を提供することができる。また、外部から、水素燃料や酸素と水素の混合ガスを供給する必要がないので、安全性に優れ、携帯使用可能な燃料電池を提供でき、本発明は実用上極めて大きな効果がある。

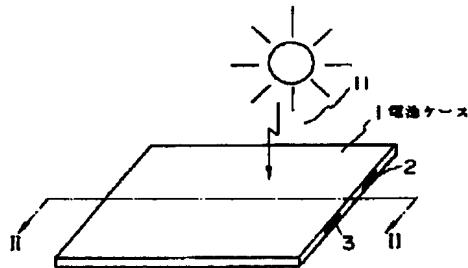
【図面の簡単な説明】
【図1】本発明の光燃料電池の一例を示した外観図である。
【図2】図1のII-II線に沿う断面図を示したものである。
【図3】本発明の光燃料電池に用いられる光触媒微粒子の例を示した説明図である。

【図4】従来の燃料電池の一例を示す断面図である。

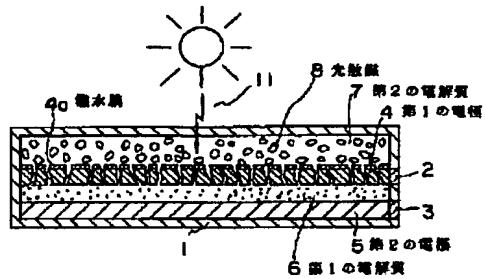
【符号の説明】

1	容器(電池ケース)
4	第1の電極
4a	澁水膜
5	第2の電極
6	第1の電解質
7	第2の電解質
8	光触媒
9	半導体部
10	金属部

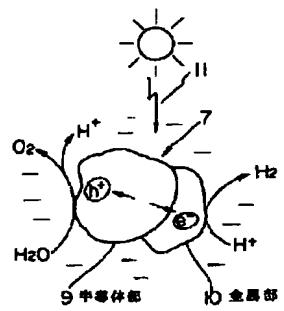
【図1】



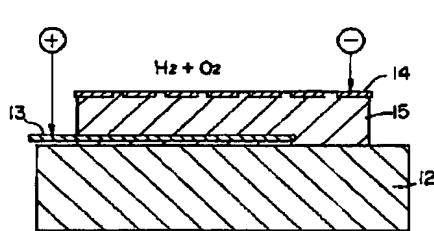
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 尾形 努

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内